Ueber das

Nitropseudocumol, Pseudocumidin

und

Pseudocumenol

von der Stellung 1. 3. 4. 5.

Inaugural-Dissertation

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Emil Edler

aus Rostock.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1885.

Referent: Prof. Dr. **Jacobsen.**

Von den einfacheren Derivaten des Pseudocumols, welche durch Substitution der im Kern befindlichen Wasserstoffatome entstehen, wurden einige bereits aus dem rohen Theercumol dargestellt, bevor man den Kohlenwasserstoff selbst in reinem Zustande kannte. Durch fractionirte Destillation der aus Rohcumol erhaltenen Nitroproducte gelang es schon Schaper[1]), ein homogenes Nitroderivat zu isoliren, welches sich später als identisch erwies mit dem aus dem reinen Kohlenwasserstoff dargestellten Nitropseudocumol. Durch Reduction erhielt Schaper daraus das Pseudocumidin. In analoger Weise stellten Beilstein und Kögler[2]) aus dem Rohcumol das Monobrompseudocumol dar. Das Dibrompseudocumol wurde von Jannasch und Süssenguth[3]) durch directes Bromiren des Rohcumols und nachherige fractionirte Destillation gewonnen. Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Einwirkung von Chlorzink auf Cymol stellte Fittig[4]) behufs Identificirung eines von ihm erhaltenen Tribromproductes das Tribrompseudocumol durch weiteres Bromiren des Monobrompseudocumols dar.

Dass alle diese Derivate sich von einem Trimethylbenzol 1. 3. 4. ableiteten, wurde durch die Arbeiten Fittig's bewiesen. Derselbe[5]) stellte in Gemeinschaft mit Jannasch ein Trimethylbenzol aus Bromparaxylol dar; mit Laubinger[6]) zusammen hatte er kurz vorher denselben Kohlenwasserstoff auch aus dem Brommetaxylol erhalten. Aus diesem Umstande, dass dasselbe Product aus Paraxylol und Metaxylol entstand, folgerte Fittig, dass die Methylgruppen die Stellung 1. 3. 4. inne hätten. Diese

---

[1]) Zeitschrift f. Chem. 1867. 12.
[2]) Ann. d. Chem. 137. 323.
[3]) Zeitschrift f. Chem. 1871. 454.
[4]) Ann. d. Chem. 145. 140.
[5]) Ann. d. Chem. 151. 286.
[6]) Ann. d. Chem. 151. 257.

Constitution ergiebt sich auch schon aus der Entstehung aus Bromparaxylol allein, da für letzteres nur eine Constitution möglich ist.

Bei ausführlicherem Studium der Derivate dieses synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffes fand nun Fittig[1]), dass die oben angeführten, aus Rohcumol erhaltenen Verbindungen echte Abkömmlinge dieses Trimethylbenzols waren.

In der Folge wurden von Fittig und seinen Mitarbeitern von noch nicht bekannten Verbindungen das Trinitropseudocumol[2]) und daraus durch Reduction ein Nitropseudocumidin[3]) dargestellt.

Einem eingehenderen Studium der Derivate des Pseudocumols stand aber die immerhin umständliche synthetische Darstellung desselben entgegen. Es richteten sich daher die Bestrebungen darauf, aus dem rohen Steinkohlentheeröl, welches ja notorisch das Pseudocumol in beträchtlicher Menge enthielt, das letztere zu isoliren. Dies gelang Jacobsen[4]) durch Behandeln des Rohcumols mit Schwefelsäure. Er erhielt so ein Gemenge von zwei Sulfonsäuren. Diejenige des Pseudocumols lässt sich leicht in reinem Zustande isoliren und zur Absprengung des Kohlenwasserstoffes benutzen, während für die gleichzeitige Gewinnung ganz reinen Mesitylens die vorgängige Ueberführung der Sulfonsäuren in ihre Amide erforderlich ist.

Die weiteren bekannten einfacheren Derivate des Pseudocumols wurden zum grössten Theil aus der nach dem Verfahren von Jacobsen erhaltenen Sulfonsäure dargestellt. So erhielt Reuter[5]) durch Kalischmelze aus der Sulfonsäure das Pseudocumenol und durch Schmelzen mit ameisensaurem Natron die Durylsäure. Letztere war schon vorher von Jannasch[6]) durch Oxydation des Durols erhalten worden. Aus dem Pseudocumenol wurden von Reuter[5]) das Monobrompseudocumenol, das Dibrompseudocumenol und die Pseudocumenolsulfonsäure dargestellt.

In neuerer Zeit wurde das Pseudocumidin von Hofmann[7])

---

[1]) Ann. d. Chem. 151. 257.
[2]) Ann. d. Chem. 151. 261.
[3]) Ann. d. Chem. 151. 262.
[4]) Ann. d. Chem. 184. 198.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 11. 29.
[6]) Zeitschrift f. Chem. 1870. 449.
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. 13. 1730.

durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol dargestellt, also durch Einführung einer Methylgruppe in ein schon vorhandenes Amidoproduct. Aus dem so erhaltenen Pseudocumidin erhielt vor Kurzem Haller[1]) das Chlorpseudocumol nach dem Verfahren von Sandmeyer[2]) durch Behandlung des Diazopseudocumolchlorids mit Kupferchlorür. In analoger Weise stellte er das Durylonitril durch Einwirkung von Kupfervitriol und Cyankalium auf Diazopseudocumolchlorid dar. Von demselben Forscher wurde das Pseudocumylydrazin aus der Diazoverbindung auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natron erhalten.

Was die Constitution dieser bis jetzt bekannten Derivate anbelangt, so ist nur diejenige der Monoderivate bestimmt, und zwar ist dieselbe in allen Fällen die symmetrische 1. 3. 4. 6. Sie wurde von Jacobsen[3]) durch Kalischmelze für das Pseudocumenol nachgewiesen. Es entstand eine Oxyxylylsäure, welche durch Absprengung der Carboxylgruppe ein Orthoxylenol 1. 2. 4. lieferte. Aus der Constitution des Pseudocumenols folgte auch diejenige der Sulfonsäure und der aus letzterer erhaltenen Durylsäure und damit die des Durols. Es war damit auch die Stellung des Bromatoms im Brompseudocumol gegeben, indem vorher Fittig und Jannasch[4]) hieraus das Durol erhalten hatten. Diese Stellung wird auch noch dadurch bestätigt, dass ich bei Gelegenheit früherer Arbeiten vom Brompseudocumol durch die Würtzsche Synthese zur Durylsäure gelangte. Für das Pseudocumidin und damit auch für das Nitropseudocumol wurde dieselbe Constitution in neuerer Zeit von Haller[5]) durch Ueberführung desselben in das Brompseudocumol nachgewiesen.

Von den Derivaten des Pseudocumols, welche sich durch Substitution der im Kern befindlichen Wasserstoffatome ableiten, fehlen also bis jetzt besonders die Di- und Trichlorderivate, die Jodderivate, das Dinitropseudocumol, das Pseudocumylendiamin, sowie die zwei- und dreiwerthigen Phenole. Aus der Constitution

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 89.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 17. 1633. 2650.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1879. 434.
[4]) Zeitschrift f. Chem. 1870. 161.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 93.

des Pseudocumols lässt sich aber auch die Existenz von drei isomeren Reihen von Monoderivaten vorhersehen.

Da die bis jetzt bekannten Monoderivate, wie oben gezeigt, sämmtlich dieselbe Constitution besitzen, so schien es interessant, die Darstellung von Derivaten einer anderen Constitution zu unternehmen.

Als einen dahin führenden Weg wählte ich den folgenden:

Ausgehend vom bekannten Pseudocumidin stellte ich das Acetylderivat dar, nitrirte dies, spaltete die Acetylgruppe ab und entfernte darauf die Amidogruppe durch Diazotiren und Kochen mit absolutem Alkohol. Ich gelangte so zu einem Nitropseudocumol, welches eine von der des bekannten abweichende Constitution besitzen musste. Durch Reduction liess sich daraus das entsprechende Pseudocumidin darstellen, welches durch Diazotiren und Kochen mit Wasser ein neues Pseudocumenol ergab.

Als Ausgangsmaterial dienten zwei Pseudocumidine verschiedenen Ursprungs. Das eine war aus chemisch reinem Nitropseudocumol dargestellt worden. Dasselbe und das daraus dargestellte Pseudocumidin zeigten in Schmelzpunkt und übrigen Eigenschaften dasselbe Verhalten, welches schon von Schaper[1]) angegeben worden ist.

Das zweite Pseudocumidin war das technisch aus Dimethylxylidinen gewonnene. Es hatte einen um zwei Grad höheren Schmelzpunkt als das erstere, stimmte aber in seinen übrigen Eigenschaften, besonders in dem charakteristischen schwerlöslichen salpetersauren Salz mit dem ersteren überein, so dass Beide als identisch angenommen wurden.

Um aber ganz sicher zu gehen, wurden Beide getrennt verarbeitet. Die daraus erhaltenen Derivate zeigten genau dieselben Eigenschaften, so dass hiermit ein neuer Beweis für die Identität des technisch gewonnenen Pseudocumidins mit dem aus reinem Nitropseudocumol erhaltenen geliefert ist.

Acetpseudocumid.

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{6}{N}H.C_2H_3O.$

Das Pseudocumidin wurde in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und mehrere Stunden am aufrechten

[1]) Zeitschrift f. Chem. 1867. 13.

Kühler im gelinden Sieden erhalten. Darauf wurde die Flüssigkeit noch warm (da beim vollständigen Erkalten die Masse zu einem harten Kuchen erstarrt) in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Acetylderivat wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt war schon nach einmaligem Umkrystallisiren constant. Es ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, etwas verfilzten schneeweissen Nadeln ab. Es schmilzt bei 161°.

Nitroacetpseudocumid.

$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}O_2.\ \overset{6}{N}H.C_2H_3O.$

Das vollkommen trockene Acetpseudocumid wurde in viel concentrirte Salpetersäure bei Eiskälte eingetragen. Es löste sich auf, doch war das entstandene Nitroproduct ziemlich schwer in der Säure löslich, so dass die Masse bei fortgesetztem Eintragen bald zu einem Brei von kleinen Nadeln erstarrte. Die Einwirkung auf neu hinzugeführtes Acetpseudocumid wurde hierdurch jedoch nicht verhindert. Die erfolgte Nitrirung zeigte sich jedesmal an der rein gelben Färbung, welche die Masse nach kurzer Zeit bei wiederholtem Umschütteln annahm. Die Masse wurde darauf mehrere Stunden sich selbst überlassen und dann in Eiswasser unter kräftigem Umrühren eingetragen und das ausgeschiedene Nitroproduct abgesogen. Aus dem Filtrat konnten durch Aether nur noch geringe Mengen ausgezogen werden. Das entstandene Nitroacetpseudocumid wurde aus heissem Alkohol krystallisirt. Man erhält es so in langen, derben, hellgelben Prismen. Es ist in heissem Alkohol schwerer löslich als das Acetpseudocumid. In Aether ist es vollkommen unlöslich. Es schmilzt bei 193—194°.

Nitropseudocumidin.

$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}O_2.\ \overset{6}{N}H_2.$

Die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Nitroacetpseudocumid wurde durch Erhitzen mit Schwefelsäure bewirkt. Nimmt man die Operation im Wasserbade vor, so ist tagelanges Erhitzen nothwendig, wenn irgendwie grössere Mengen Substanz zur Verwendung kommen, aber auch wenn man die Temperatur auf 105 bis 110° steigert, muss man das Erhitzen mehrere Stunden andauern

lassen. Wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen und mit Natronlauge übersättigt, so scheidet sich eine rothbraune bis schwarze Masse ab, welche neben unverändertem Acetylderivat eine Menge kohliger Substanz enthält. Eine bei Weitem bessere Ausbeute wird erzielt, wenn man das Nitroacetpseudocumid in mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung einige Zeit im Sieden erhält. Auch so erhält man noch immer nicht unbeträchtliche Mengen unzersetzten Nitroacetpseudocumids wieder, es wird jedoch bedeutend weniger Substanz zerstört. Aus diesem Gemenge lässt sich das Nitropseudocumidin leicht durch Ausziehen mit Aether isoliren. Löst man das Nitropseudocumidin in Alkohol und lässt diesen bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so resultiren prachtvolle, dunkelrothe, grosse trikline Krystalle, welche zerrieben ein hellrothes Pulver geben. Setzt man zu der alkoholischen Lösung Wasser, so entsteht eine milchige Trübung, und nach einiger Zeit setzen sich aus der Flüssigkeit hellrothe Nadeln ab. Das Nitropseudocumidin ist in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Es schmilzt bei 47 °.

Nitropseudocumol.

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}O_2.$

Das Nitropseudocumidin wurde in absolutem Alkohol gelöst und unter guter Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde darauf noch mit etwas Alkohol versetzt und gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches schwerer als Wasser war und schon bei geringer Abkühlung zu grossen prismatischen Krystallen erstarrte. Nach wiederholtem Abpressen der zerdrückten Krystalle zwischen Fliesspapier in Winterkälte schmolz der Körper constant bei 20 °. Löst man das Nitropseudocumol unter gelindem Erwärmen in Alkohol, so scheidet es sich beim Erkalten, auch wenn die Temperatur der Flüssigkeit schon unter dem Schmelzpunkt der Verbindung liegt, doch flüssig ab. Stellt man dagegen eine verdünntere alkoholische Lösung dar und bringt das Nitropseudocumol durch langsames Verdunsten des Alkohols bei niederer Temperatur zur

Abscheidung, so erhält man es in hellgelben, zolllangen, sehr starken Nadeln, welche ebenfalls bei 20° schmelzen.

Die besonders in letzter Zeit mehrfach beobachtete Ersetzung der Diazogruppe beim Kochen mit Alkohol durch die Aethoxylgruppe wurde hier nicht beobachtet.

Eine angestellte Analyse gab folgende Zahlen:

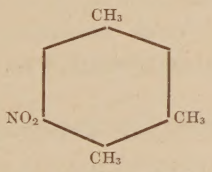
0,439 gr. Substanz gaben 31,75 CC Stickstoff bei 9° und 745,5 mm. Barometerdruck gleich:

0,03743 gr. Stickstoff.

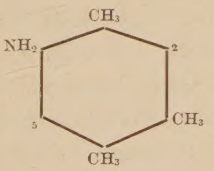
Gefunden:	Berechnet:
8,53 % N.	8,48 % N.

Constitution.

Was die Constitution der vorbeschriebenen Verbindungen anbetrifft, so musste, wenn die bisher bei der Nitrirung der Säureanilide beobachtete Gesetzmässigkeit auch im vorliegenden Falle ihre Gültigkeit behielt, die Nitrogruppe in die Stellung 5 treten, das Nitropseudocumol musste also folgende Constitution besitzen:



In allen bisher beobachteten Fällen tritt nämlich die Nitrogruppe in die Ortho- und in die Parastellung zu der vorhandenen Amidogruppe, nie aber in die Metastellung. Wie aus folgendem Schema des gewöhnlichen Pseudocumidins



ersichtlich ist, sind für die neu eintretende Nitrogruppe nur zwei Stellungen offen. Die Stellung 2 als die Metastellung ist nach Obigem unwahrscheinlich. Es bleibt also nur die Stellung 5 übrig.

In der That entsteht, wie wir oben gesehen haben, bei der Nitrirung des Acetpseudocumids nur ein einziger Körper: dass in diesem Körper die Nitrogruppe wirklich die Stellung 5 ein-

nimmt, wird durch die im Folgenden beschriebenen Versuche bewiesen.

Für die experimentelle Bestimmung der Constitution erscheinen die Reductionsproducte des Nitroacetpseudocumids und des Nitropseudocumidins als die geeignetsten Verbindungen, weil hier die Ortho- und Metaderivate durch äusserst charakteristische Reactionen unterschieden sind.

Durch Reduction des Nitroacetpseudocumids mussten zwei verschiedene Körper entstehen, je nachdem die beiden Amidogruppen die Ortho- oder Metastellung zu einander inne hatten. Im ersteren Falle [1]) bildet sich sofort bei der Reduction unter Wasserabspaltung ein Condensationsproduct von der Formel:

$$C_6H.\ (CH_3)_3 \begin{cases} N \\ NH. \end{cases} C.\ CH_3$$

im zweiten Falle findet keine Abspaltung von Wasser statt, es entsteht ganz normal ein Pseudocumylendiamin, in welchem in eine Amidogruppe eine Acetylgruppe eingetreten ist, also eine Verbindung von der Formel:

$$C_6H.\ (CH_3)_3\ NH_2.\ NH.C_2H_3O.$$

Es musste sich also durch Analyse feststellen lassen, welche von beiden Verbindungen entstanden war.

Salzsaures Aethenylpseudocumylenamidin.

$$C_6H.\ (CH_3)_3 \begin{cases} N \\ NH. \end{cases} C.\ CH_3.\ HCl.$$

Das Nitroacetpseudocumid wurde in Eisessig gelöst und darauf Zinn hinzugefügt. Die Reaction wurde einige Zeit durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt, darauf die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und filtrirt. Die so erhaltene Lösung des essigsauren Salzes wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn befreit und das Filtrat unter Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich beim Erkalten das salzsaure Salz abschied. Dasselbe war noch gelb gefärbt. Zur weiteren Reinigung wurde es in möglichst wenig Wasser gelöst, durch Natronlauge die freie Bahn gefällt, diese wieder in verdünnter Salzsäure gelöst, zu Krystallisation verdampft und das so erhaltene salzsaure Salz noch mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

---

[1]) Hobrecker u. Hübner. Ann. d. Chem. 209. 339.

Das salzsaure Aethenylpseudocumylenamidin ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von haarfeinen schneeweissen Nadeln, welche nach dem Absaugen und Trocknen zu einer compacten Masse zusammengehen. Eine Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgendes Resultat:

0,8550 gr. Substanz gaben 0,5760 gr. Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet:
16,66 % Cl.	16,86 % Cl.

Der Chlorgehalt für die normale Verbindung $C_6H.\ (CH_3)_3\ NH_2.\ NH.\ C_2H_3O.\ HCl$. berechnet sich dagegen auf 15,53 %. Die Analyse spricht also für das Vorhandensein eines Condensationsproductes und damit für die Orthostellung der beiden Amidogruppen.

Es wurde jetzt versucht, aus dem Aethenylpseudocumylenamidin das Pseudocumylendiamin zu gewinnen. Aber selbst durch tagelanges Erhitzen der freien Base mit concentrirter alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler konnte keine Spur der zweisäurigen Base erhalten werden. Diese grosse Beständigkeit der Verbindung spricht ebenfalls dafür, dass ein Condensationsproduct vorlag, da eine normale Acetylgruppe allen Erfahrungen nach hätte abgespalten werden müssen.

Der Besitz einer grösseren Menge des salzsauren Salzes gestattete es, auch die freie Base darzustellen und etwas näher zu characterisiren.

Das Aethenylpseudocumylenamidin

$$C_6H.\ (CH_3)_3 \begin{cases} N \\ NH \end{cases} C.\ CH_3$$

wurde aus dem salzsauren Salz durch Fällung mit Natronlauge erhalten. Es fällt sofort als weisses amorphes Pulver aus, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Löst man es in Alkohol und versetzt die kalte Lösung tropfenweise mit Wasser bis die durch einen Tropfen hervorgebrachte Fällung beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet und lässt dasselbe dann ruhig stehen, so scheidet sich in kurzer Zeit die Verbindung in Gestalt sehr feiner, weisser Nadeln ab. Die Base schmilzt konstant bei 229°.

Pseudocumylendiamin.

$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2.\ \overset{6}{N}H_2.$

Das Nitropseudocumidin wurde in mässig concentrirter Salzsäure gelöst und darauf unter Erwärmen auf dem Wasserbade etwas mehr als die berechnete Menge Zinn eingetragen. Nachdem das Erhitzen noch einige Zeit fortgesetzt worden war, wurde die Masse mit viel Wasser verdünnt und das gelöste Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde hierauf auf dem Wasserbade auf ein möglichst kleines Volumen eingedampft, es färbte sich hierbei rothbraun. Aus dieser concentrirten Lösung wurde die Base durch Natronlauge gefällt. Aus dem Filtrat konnten durch Aether noch ziemlich beträchtliche Mengen der Base ausgezogen werden. Beide Portionen wurden vereinigt aus Aether umkrystallisirt. Es resultirten beim Verdunsten des Aethers kleine glänzende Blättchen, welche jedoch noch grau gefärbt waren. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Base löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, die concentrirte Lösung ist schwach gelb gefärbt. Auch kaltes Wasser hält eine beträchtliche Menge gelöst. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich die Base in glänzenden, weissen Blättern aus. Der Schmelzpunkt lag nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser konstant bei 89—90°. In Aether und Alkohol ist die Base äusserst leicht löslich.

Zur Prüfung, ob in dieser Base die beiden Amidogruppen sich in der Ortho- oder Metastellung zu einander befanden, konnte das Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure benutzt werden. Während die Metadiamine mit salpetriger Säure äusserst intensive Färbungen geben, deren Schärfe selbst bei geringen Mengen so weit geht, dass man darauf eine quantitative colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure hat gründen können, werden die Orthoderivate allerdings auch durch die Einwirkung der salpetrigen Säure alterirt, doch ist diese Reaction im Allgemeinen nicht mit dem Auftreten von Farbenerscheinungen verbunden.

Einige Körnchen der freien Base wurden in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure gelöst und darauf einige Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Natron zugesetzt. Es trat eine schwach

gelbliche Färbung ein, welche jedoch durch kurzes Erwärmen der Flüssigkeit rasch zum Verschwinden gebracht wurde.

Zur Gegenprobe wurde eine gleiche Menge Metaphenylendiamin derselben Behandlung unterworfen. Sofort nach dem Zusatze von einigen Tropfen salpetrigsauren Natrons trat eine intensive Braunfärbung ein, welche durch Erhitzen im Gegensatz zur obigen Beobachtung in dunkelbraun überging und sich nach kurzer Zeit trübte.

Zeigte also vorliegendes Pseudocumylendiamin auch durch die geringe Gelbfärbung ein in etwas abweichendes Verhalten von den sonstigen Eigenschaften der Orthoverbindungen, so war doch die Reaction mit notorischem Metaphenylendiamin weit verschieden, insbesondere war die Unbeständigkeit der Färbung in der Wärme bei meinem Diamidoderivat so charakteristisch, dass ein Verdacht, es könne doch wohl eine Metaverbindung vorliegen, ausgeschlossen erschien.

Zur weiteren Prüfung der Constitution wurde das Verhalten der salzsauren Base untersucht.

Das salzsaure Pseudocumylendiamin

$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2.\ \overset{6}{N}H_2.\ 2HCl.$

ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, am Licht sich schwach röthlich färbenden Blättchen.

Eine sehr verdünnte Lösung des Salzes giebt, mit einem Tropfen einer Eisenchloridlösung versetzt, eine rothe Färbung, welche allmählich in tief dunkelroth übergeht. Es spricht dieses Verhalten für das Vorliegen einer Orthoverbindung.

Ein besonders charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Ortho- und Metadiamine giebt das Verhalten der Salze gegen Aldehyde an die Hand. Dieser von Ladenburg[1]) zuerst erkannte und genauer studirte Unterschied besteht darin, dass nur die Orthodiamine durch die Einwirkung von Aldehyden bei 100° beständige basische Verbindungen liefern, welche mit einem Molekül einer Säure sich zu beständigen Salzen vereinigen, während die Meta- und Paradiamine entweder gar keine Verbindung mit Aldehyden

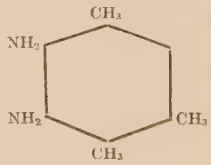
[1]) Ber. d. d. Ges. 11. 590. 600. 1650.

eingehen, oder doch nur solche, welche durch Säuren sofort wieder in Diamin und Aldehyd zerlegt werden.

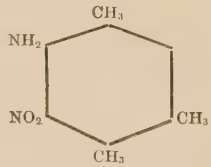
Auf dieses Verhalten wurde von Ladenburg eine Methode des qualitativen Nachweises von Orthodiaminen gegründet, indem das salzsaure Salz des Orthodiamins in das salzsaure Salz einer neuen, jetzt aber einsäurigen Base übergeht, also ein Molekül Salzsäure in Freiheit gesetzt wird.

Ein derartiger Versuch, mit dem vorliegenden salzsauren Pseudocumylendiamin angestellt, gab das erwartete, der Orthostellung entsprechende Resultat. Einige Körnchen des vollkommen trockenen Salzes wurden erst für sich einige Minuten in einem Reagircylinder im Wasserbade erwärmt und dabei auf ein etwaiges Entweichen von anhängender freier Salzsäure geprüft. Als sich das Salz als vollkommen säurefrei erwies, wurden einige Tropfen Benzaldehyd hinzugefügt. Nach einem weiteren Erwärmen von kaum einer halben Minute konnte eine deutliche Salzsäure-Entwickelung nachgewiesen werden. Feuchtes blaues Lakmuspapier wurde von den Dämpfen sofort geröthet. Ein mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Glasstab zeigte beim Einführen in den Cylinder sehr deutliche Salmiaknebel.

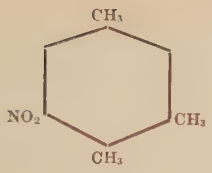
Es ist durch diese Reactionen die von vornherein wahrscheinliche Orthostellung der beiden Amidogruppen ausser Frage gestellt. Die Constitution des Pseudocumylendiamins muss also durch das folgende Schema ausgedrückt werden:



Die des Nitropseudocumidins:



Für das durch Eliminirung der Amidogruppe daraus erhaltene Nitropseudocumol ergiebt sich daher diese Formel:



Die analoge Constitution besitzen dann natürlich das daraus erhaltene Pseudocumidin und Pseudocumenol.

Pseudocumidin.

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2.$

Das Nitropseudocumol wurde durch Erhitzen mit Eisenpulver und Essigsäure auf dem Wasserbade reducirt, und zwar zeigte sich das in der Technik bei der Darstellung des Anilins gebräuchliche Mengenverhältniss von wenig Essigsäure auf viel Eisen auch im Kleinen als sehr praktisch. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde ein theilweise chlorirtes Product erhalten. Dasselbe begann bei einigen 30 ° zu schmelzen und war erst bei ungefähr 70 ° vollkommen flüssig. Der Eisenschlamm, welcher das Pseudocumidin zum grösseren Theil als freie Base, zum kleineren als essigsaures Salz enthielt, wurde wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen. Ein directes Destilliren der Masse mit Wasserdampf erwies sich als unpraktisch, weil einerseits die Flüssigkeit nach kurzer Zeit stark zu schäumen begann, und andererseits der am Boden liegende Eisenschlamm ein unangenehmes Stossen verursachte.

Die alkoholische Lösung wurde nach Zusatz einer genügenden Menge Salzsäure durch Destillation vom Alkohol befreit und hierauf der Rückstand nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Wasserdämpfen destillirt. Das Pseudocumidin ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, es erstarrt schon im Kühlrohr, deshalb ist es gerathen, um Verstopfung zu verhindern, das letztere etwas warm zu halten. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich. Aus beiden Lösungsmitteln scheidet es sich flüssig ab, erstarrt aber sofort, wenn man einen Krystall hineinbringt. Es schmilzt constant bei 37 °.

Salzsaures Pseudocumidin.

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2.\ HCl.$

Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem festen Kuchen von feinen, verfilzten Nadeln. Es krystallisirt ohne Krystallwasser.

1,770 gr. des lufttrockenen Salzes gaben:

1,480 gr. Ag.Cl.

Berechnet:	Gefunden:
20,69 % Cl.	20,67 % Cl.

Salpetersaures Pseudocumidin.

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2.\ HNO_3.$

Es wurde erhalten durch Auflösung der freien Base in verdünnter Salpetersäure. Im Unterschiede von dem sehr schwer löslichen salpetersauren Salz des gewöhnlichen Pseudocumidins ist es äusserst leicht löslich in Wasser. Es krystallisirt in kleinen glänzenden, sich leicht röthlich färbenden Blättchen.

Schwefelsaures Pseudocumidin.

$\left[C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2\right]_2.\ SO_4H_2.$

Es wurde dargestellt durch Versetzen der Lösung des salzsauren Pseudocumidins mit verdünnter Schwefelsäure. Es schied sich sofort in kleinen, weissen Blättern aus. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und erfordert auch von heissem Wasser eine beträchtliche Menge zu seiner Lösung, so dass, wie man für das gewöhnliche Pseudocumidin die Schwerlöslichkeit des salpetersauren Salzes als charakteristisch betrachtet, man für mein Pseudocumidin die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes als in gleicher Weise bezeichnend angeben kann.

Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen aus. Es krystallisirt ohne Krystallwasser.

0,7017 gr. des lufttrockenen Salzes gaben:

0,4440 gr. Ba SO_4.

Berechnet:	Gefunden:
26,63 % SO_4H_2.	26,60 % SO_4H_2.

Oxalsaures Pseudocumidin.

$$\left[C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2\right]_2.\ C_2O_4H_2.$$

Es wurde dargestellt durch Fällung der gesättigten Lösung des salpetersauren Salzes mit oxalsaurem Ammoniak. Es ist in Wasser nicht sehr leicht löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in grossen, farblosen Blättern. Es enthält kein Krystallwasser.

0,486 gr. des lufttrockenen Salzes gaben 0,075 gr. CaO entsprechend:

0,121 gr. $C_2O_4H_2$.

Berechnet:	Gefunden:
25,00 % $C_2O_4H_2$.	24,89 % $C_2O_4H_2$.

Pseudocumenol.

$$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{O}H.$$

Das Pseudocumidin wurde in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und darauf etwas weniger als die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons in Lösung eingetragen. Die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes machte die Operation, besonders da bei Eiskälte operirt werden musste, wegen der grossen Wassermenge sehr unbequem. Ein Versuch, das Pseudocumidin nur mit verdünnter Schwefelsäure angeschlämmt zu diazotiren, misslang, da keine Lösung erfolgte. Die Flüssigkeit wurde darauf einige Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte. Beim Erkalten condensirte sich das entstandene Pseudocumenol im Halse des Kolbens zu zolllangen, starken Nadeln. Zur weiteren Reinigung wurde es mit Wasserdämpfen destillirt. Es ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und erstarrt schon zum Theil im Kühlrohr. In Alkohol ist es äusserst leicht löslich, es krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in starken, weissen Nadeln. In heissem Wasser ist es nicht unbeträchtlich löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in haarfeinen, weissen Nadeln ab. Mit Eisenchlorid giebt es weder in wässeriger, noch alkoholischer Lösung eine Färbung. Es schmilzt bei 93 °.

Dibrompseudocumenol.

$C_6.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{C}H_3.\ \overset{5}{O}H.\ Br_2.$

Das Pseudocumenol wurde in einem Porzellanschälchen mit überschüssigem Brom übergossen. Es fand eine sehr lebhafte Einwirkung unter massenhaftem Entweichen von Bromwasserstoff statt. Nach Beendigung der Reaction wurde das überschüssige Brom im Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Das Dibrompseudocumenol ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in harten, langen, weissen Nadeln, welche bei 148—149° schmelzen. Eine Bestimmung des Bromgehalts gab folgendes Resultat:

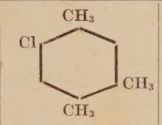
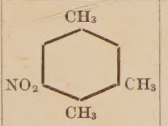
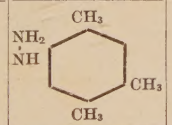
0,3593 gr. Substanz gaben 0,4555 gr. Ag.Br., dem entsprechen:

0,1938 gr. Br.

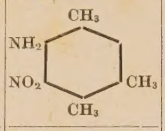
Berechnet:	Gefunden:
54,42 % Br.	53,93 % Br.

Fassen wir die bis jetzt bekannten Derivate des Pseudocumols, welche durch Substitution der im Kern befindlichen Wasserstoffatome entstehen, tabellarisch zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

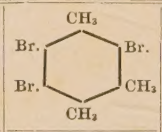
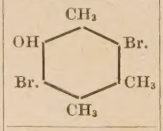
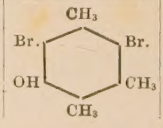
I. Monoderivate.

Namen.	Constitution.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Darsteller.	Literatur.
Chlorpseudocumol		70–71°		Haller.	Ber. d. d. chem. Ges. 18. 89.
Brompseudocumol	analog	73°	230—240°	Beilstein u. Kögler.	Ann. d. Chem. 137. 323.
Nitropseudocumol	analog	71°	265°	Schaper.	Zschr. f. Chem. 1867. 12.
Pseudocumidin	analog	62°		Schaper. Hoffmann.	Zschr. f. Chem. 1867. 12. Ber. d. d. chem. Ges. 13. 1730.
Acetpseudocumid	analog	161°		Edler.	Ber. d. d. chem. Ges. 18. 629.
Pseudocumolsulfonsäure	analog			O. Jacobsen.	Ann. d. Chem. 184. 199.
Pseudocumolsulfamid	analog	175—176°		O. Jacobsen.	Ann. d. Chem. 184. 185.
Pseudocumenol	analog	69°	240°	Reuter.	Ber. d. d. chem. Ges. 11. 29.
Nitropseudocumol		20°		Edler.	Ber. d. d. chem. Ges. 18. 629.
Pseudocumidin.	analog	37°		Edler.	Ber. d. d. chem. Ges. 18. 629.
Pseudocumenol	analog	93°		Edler.	Ber. d. d. chem. Ges. 18. 629.
Pseudocumylhydrazin		120°		Haller.	Ber. d. d. chem. Ges. 18. 89.
Dürylonitril	analog	57,5°	250°	Haller.	Ber. d. d. chem. Ges. 18. 89.

II. Diderivate.

Namen.	Constitution.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Darsteller.	Literatur.
Dibrompseudocumol	?	63—64°	277—278°	Jannasch u. Süssenguth.	Zschr.f.Chem. 1871. 454.
Brompseudocumenol	?	32°	250° unt. theilw. Zersetzung.	Reuter.	Ber.d.d.chem. Ges. 11. 29.
Pseudocumenolsulfonsäure	?			Reuter.	Ber.d.d.chem. Ges. 11. 29.
Nitropseudocumidin	?	137°		Fittig und Laubinger.	Ann. d. Chem. 151. 262.
Nitropseudocumidin		47°		Edler.	Ber.d.d.chem. Ges. 18. 629.
Nitroacetpseudocumid	analog	192°		Edler.	Ber.d.d.chem. Ges. 18. 629.
Pseudocumylendiamin	analog	89—90°		Edler.	Ber.d.d.chem. Ges. 18. 629.

III. Triderivate.

Namen.	Constitution.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Darsteller.	Literatur.
Tribrompseudocumol		225—226°		Fittig und Laubinger.	Ann. d. Chem. 145. 140.
Trinitropseudocumol	analog	185°		Fittig und Laubinger.	Ann. d. Chem. 151. 261.
Dibrompseudocumenol		149—150°		Reuter.	Ber.d.d.chem. Ges. 11. 29.
Dibrompseudocumenol		148—149°		Edler.	Ber.d.d.chem. Ges. 18. 629.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Jacobsen, noch an dieser Stelle meinen Dank für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung auszusprechen.